

## 明 細 書

### ポリカーボネートの製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関し、詳しくは、二価フェノール化合物のアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液を効率的に分離し、オリゴマー中の不純物を含む水分を削減して品質の優れたポリカーボネートを製造すると共に、有機物の少ない排水を得る方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] ポリカーボネートの製造方法としては、界面重縮合法、エステル交換法が知られているが、品質等の問題から、塩化メチレンなどのハロゲン系有機溶媒を使用した界面重縮合法が主流となっている。

界面重縮合法においてポリカーボネートは、二価フェノールとホスゲンとを反応させて得られるが、反応制御の観点等から、一旦オリゴマーを製造し、その後さらに重縮合してポリカーボネートを製造する方法が一般に用いられている。

このような界面重縮合法でポリカーボネートを製造する場合、重縮合反応終了後にポリカーボネートを含む有機溶媒溶液と水溶液の混合物が得られる。ポリカーボネートを含む有機溶媒溶液は、通常エマルジョン状態をしているため、エマルジョンをポリカーボネートの有機溶媒溶液と不純物を含む水溶液に分離する操作が必要である。

通常、液-液分離を効率的に行う方法として、強制的に重力を与える方法として遠心分離機による方法が知られているが、この方法では、分離の効率は良くなるものの、設備費が大きくなる。また、遠心分離機内部には、実質的に界面が存在するため、中間相が蓄積し、あるいは蓄積が低減したとしても、定期的に停止して清掃する問題は残る。

- [0003] また、上記の不純物を含む水溶液は排水となるが、排水に含まれるフェノール類を

処理するために、該排水をオリゴマーと接触させて未反応フェノールをポリカーボネートオリゴマー溶液に移行させ、得られた未反応フェノール含有ポリカーボネートオリゴマー溶液を重合処理する方法(特許文献1)や、良好な性質を有するポリカーボネートと、高い純度の排水を得るために、特定の条件でポリカーボネートオリゴマーを製造する方法(特許文献2)などが知られている。

[0004] しかしながら、これらの公報においては、前記のような処理をした後のポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒溶液と水相の分離については、静置分離法が記述されているのみである。

特許文献1および特許文献2において目的とする性状の排水を得るためには、プロセスにおける処理の条件と共に、分離方法が重要であり、分離が不十分であれば、排水にフェノール類のみでなく、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒溶液の一部が混入(コンタミ)し、結果として充分清澄な排水を得られないことになる。

また、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液に含まれるフェノール類は、親水性の水酸基と、親油性の芳香環を含むため、これが界面活性剤的な作用を呈して、分離が困難となる。また、一般に比重の異なる二液を静置分離する際、量の大小はあっても必ず発生するとされる中間相の蓄積が生じ、定期的清掃や、場合によっては停止しての清掃が必要になることが多い。

さらに、分離されたポリカーボネートオリゴマー中に不純物を含む水分が残留するとポリカーボネートの品質が低下して耐熱性の高い樹脂を得ることが困難である。

一方、液-液分離にコアレッサーを使用することは広く公知となっており、ポリカーボネート製造プロセスにおけるコアレッサーの使用による液-液分離の技術が種々開示されている(特許文献3-7)。

しかしながら、これらの技術においては、いずれもポリカーボネートの重合終了後のポリマー溶液混合物の分離に関するものであり、ポリカーボネートオリゴマー溶液の混合物や、水相に多量に界面活性作用を示すフェノール類の存在下における分離に関するものではない。

[0005] 特許文献1:特開平8-245780号公報

特許文献2:特開2002-338679号公報

特許文献3: 特公昭46-41622号公報

特許文献4: 特開昭55-104316号公報

特許文献5: 特開平7-309940号公報

特許文献6: 特開2001-31755号公報

特許文献7: 特公表2002-528580号公報

### 発明の開示

- [0006] 本発明の目的は、このような状況下で、二価フェノール化合物のアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液を効率的に分離し、清澄な排水を得ると共に、ポリカーボネートオリゴマー中の不純物を含む水分を削減して品質の優れたポリカーボネートを製造する方法を提供することにある。
- [0007] 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意研究した結果、上記の如くポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液の分離にコアレッサーを用いることにより有機溶媒相と水相が効率的に分離され、清澄な排水を得られるようになると共に、品質の優れたポリカーボネートを製造することができることを見出し、本発明に到達した。
- [0008] すなわち、本発明は以下のポリカーボネートの製造方法を提供するものである。
- (1)、二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液をコアレッサーに導入してポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と水相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。
  - (2)、コアレッサーで分離されたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を静置分離槽に導入し、この静置分離槽でさらに分離されたポリカーボネートオリゴマー含

有有機溶媒相を重縮合反応に供する(1)のポリカーボネートの製造方法。

### 図面の簡単な説明

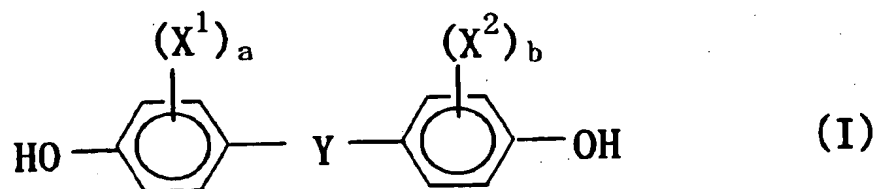
- [0009] [図1]コアレッサーの直後にオリゴマー分離槽(静置分離槽)を設置した場合の説明図である。
- [図2]特許文献1の方法を応用した場合の説明図である。
- [図3]コアレッサーと静置分離槽を兼ねた装置とした場合の説明図である。
- [図4]コアレッサー頂部から、ポリカーボネートオリゴマー有機溶媒の一部が含まれるようにして不純物を含有する水溶液を抜き出す場合の説明図である。
- [図5]実施例3で使用したコアレッサーの説明図である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明は主として界面重縮合法に適用されるが、原料としては塩素、一酸化炭素から製造されるホスゲン、二価フェノール、必要に応じて用いられる分子量調節剤としての末端停止剤および分岐剤、及び二価フェノールを溶解するために使用するアルカリ水溶液が用いられる。

ポリカーボネートの原料の二価フェノールとしては、例えば一般式(I)

- [0011] [化1]



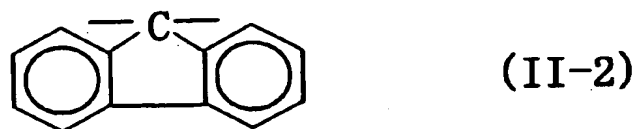
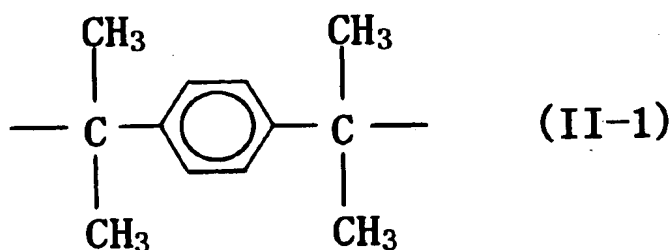
- [0012] で表される化合物を挙げることができる。

上記一般式(I)において、 $X^1$  及び  $X^2$  は、それぞれ炭素数1-6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-アミル基、イソアミル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。この  $X^1$  及び  $X^2$  はたがいに同一であっても異なってもよい。*a* および *b* は、それぞれ  $X^1$  および  $X^2$  の置換数を示し、0-4の整数である。 $X^1$  が複数あ

る場合、複数の $X^1$ は互いに同一でも異なってもよく、 $X^2$ が複数ある場合、複数の $X^2$ は互いに同一でも異なってもよい。

[0013] Yは単結合、炭素数1～8のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基など)、炭素数2～8のアルキリデン基(例えばエチリデン基、イソプロピリデン基など)、炭素数5～15のシクロアルキレン基(例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基など)、炭素数5～15のシクロアルキリデン基(例えばシクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など)、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 結合又は式(II-1)もしくは式(II-2)

[0014] [化2]



[0015] で表される結合を示す。

ここで、前記一般式(I)で表される二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称:ビスフェノールA]が好適である。ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン;ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン;ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン;ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(4-イソプロピルフェニル)メタン;ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン;ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン;1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン;1-ナフチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン;1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン;1, 2

ービス(4-ヒドロキシフェニル)エタン;2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;1-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン;1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン;4-メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン;4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン;1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン;1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン;2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンなどのジヒドロキシジアリーラルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン;1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン;1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどのジヒドロキシジアリールシクロアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン;ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン;ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル;ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン;3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド;ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド;ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキッドなどのジヒドロキシジアリールスルホキッド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシアリールフルオレン類などが挙げられる。また、該一般式(I)で表される二価フェノール類以外に、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1, 5-ジヒドロキシナフタレン;2, 6-ジヒ

ドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。ポリカーボネート物性上は、二価フェノールとしてビスフェノールAが好ましい。

[0016] 分子量調節剤として必要に応じて用いられる末端停止剤としては、通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものであればよく、各種のものをを用いることができる。具体的には、末端停止剤に用いられる一価フェノールとして、例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ノニルフェノールなどが挙げられる。これらの中で、経済性、入手の容易さなどの点から、p-tert-ブチルフェノールおよびフェノールが好ましい。

[0017] また、本発明においては、前記二価フェノールと共に適当な分岐剤を用いることができる。この分岐剤としては、三価以上の多価フェノール、具体的には1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1- $[\alpha$ -メチル- $\alpha'$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フロログルシン、イサチンビス(o-クレゾール)などを挙げることができる。

[0018] ポリカーボネートオリゴマーの調製方法については特に制限はないが、例えば次に示す方法を好ましく用いることができる。

まず、原料の前記二価フェノールを含有するアルカリ水溶液を調製し、これと有機溶媒を混合し、攪拌しながら二価フェノールを含有するアルカリ水溶液と有機溶媒との共存下にホスゲンとを反応させることにより、ポリカーボネートオリゴマーが得られる。

[0019] この際、アルカリ水溶液としては、通常その濃度が1〜15質量%のものが好ましく用いられる。また、アルカリ水溶液中の二価フェノールの含有量は、通常0.5〜20質量%の範囲で選ばれる。さらに、有機溶媒の使用量は、有機溶媒相と水相の容量比が5/1〜1/7、好ましくは2/1〜1/4となるように選定するのが望ましい。反応温度は通常0〜50℃、好ましくは5〜40℃の範囲で選ばれる。

この反応においては、ホスゲンを反応させたのち、さらに二価フェノールを含有するアルカリ水溶液、分子量調節剤(末端停止剤)の一部及び所望により触媒を加え、反

応を進めることができる。

[0020] 上記二価フェノールを含有するアルカリ水溶液の調製に用いられるアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどが挙げられるが、これらの中で水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好適である。一方、有機溶媒としては、各種のものがある。例えば、ジクロロメタン(塩化メチレン);トリクロロメタン;四塩化炭素;1, 1-ジクロロエタン;1, 2-ジクロロエタン;1, 1, 1-トリクロロエタン;1, 1, 2-トリクロロエタン;1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン;1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン;ペンタクロロエタン;クロロベンゼンなどの塩素化炭化水素や、トルエン、アセトフェノンなどが挙げられる。これらの中では、特に塩化メチレンが好適である。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0021] ポリカーボネートオリゴマーを製造する際に触媒を用いる場合には、相間移動触媒、例えば三級アミンまたはその塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩などを好ましく用いることができる。

三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジンなどが挙げられ、また三級アミン塩としては、例えばこれらの三級アミンの塩酸塩、臭素酸塩などが挙げられる。四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリブチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミドなどが、四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミドなどが挙げられる。これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。前記触媒の中では、三級アミンが好ましく、特にN-エチルピペリジン、トリエチルアミンが好適である。

[0022] このポリカーボネートオリゴマーの製造方法に関しては、特に制限されないが、例えば、特許文献1に記載のように、ホスゲンと有機溶媒、およびビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を連続的にパイプ型反応器で混合して製造する方法や、特許文



献2に記載のように、滞留タンク、要すればミキサー、ポンプおよび熱交換器を含む循環式反応器のループ中に上記原料を導入して、連続的にオリゴマーを製造する方法を用いることができる。

- [0023] 本発明にあつては、二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとの反応により得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液を、コアレッサーに導入して、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と水相とに分離する。

コアレッサーはエマルジョン中の水滴等の凝集を促進するものであり、通液すると有機溶媒相と水相との分離が起こり、通常は、コアレッサーハウジング内で分離される。このとき、ハウジング内やハウジング内のエレメント部に有機溶媒相と水相の二相の界面が実質的に存在する状態で分離操作を実施していると、不純物の中間比重物質例えば、金属塩化物、金属水酸化物、劣化モノマーおよびポリマーなどが該ハウジング内に蓄積し、これが原因でコアレッサー内のエレメント寿命を縮めることになり、安定した分離操作ができなくなるばかりでなく、精製の精度が低下し、純度の高い精製ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相が得られなくなることが多い。なお、ここでいうハウジング内のエレメント部とは、エレメントの上端面および下端面を含むハウジング内の両水平面の間の領域を指す。

- [0024] このため、コアレッサーは、ハウジング内やハウジング内のエレメント部に有機溶媒相と水相との界面を実質的に形成させないように運転することが好ましい。

コアレッサーの分離操作については、図1～図4のような組み合わせがある。

図1はコアレッサーの直後にオリゴマー分離槽（静置分離槽）を設置するものであり、オリゴマー分離槽を別に設けることによりコアレッサーのハウジング内に不純物が蓄積するのを回避し、安定した分離操作を行うことができる。

図2は特許文献1の方法を応用した場合であり、この方法によりフェノールを含む排水を処理することができ、ポリカーボネート製造装置における排水中の有機物を削減することができる。

図3はコアレッサーと静置分離槽を兼ねた装置とする方法であり、後述の実施例3において採用した方法である。

図4はコアレッサー頂部から、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒の一部が含

まれるようにして不純物を含有する水溶液を抜き出す方法である。

このようにコアレッサーのハウジング内の少なくともエレメント部に有機溶媒相と水相との二相を形成する界面が実質的に存在しなくなるようにすることにより、有機溶媒相と水相の分離を効率良く長期間安定して行うことができる。

- [0025] コアレッサーは、通常、市販されているいかなる形式のものも使用することができ、例えば、和興産業(株)、日本ボール(株)、富士フィルター(株)旭化成繊維(株)等の製品を使用することができる。

コアレッサー内には実際に凝集を促進する機能を有するエレメントが装着されており、該エレメントの材質としては特に制限はないが、従来より知られているグラスファイバー、カーボンファイバー、金属繊維、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリプロピレン(PP)もしくはポリエチレン(PE)等の合成樹脂繊維、紙パルプ、木綿等の有機繊維、多孔質カーボングラファイト等の多孔質材料も使用することができる。中でもカーボンファイバー、グラスファイバー、またはPTFE等の合成樹脂繊維のものが、体積当りの繊維表面積が大きく取れ、ポリカーボネートオリゴマー有機溶媒相の分離には好ましい。

- [0026] コアレッサーのエレメントの形状は、取り扱い、設置の容易さ、コストの面から最適なものを選定すればよく、平板状、円筒状、折りたたみ状のものが使用できるが、円筒状のものが取り扱いの点で好ましい。また、エレメント構造は、繊維層のみでもよいが、強度を持たせるために、リテーナ等の構造物があってもよく、性能上および流体中の異物を取り除くため、2重もしくはそれ以上の多層構造になっていてもよい。構造上、円筒ケース内に繊維層を取り付けたものが好ましい。エレメントを構成する繊維層の厚みも性能によって自由に設定することができ、例えば、繊維層の厚みと圧力差( $\Delta P$ )および分離性能から最適化が可能である。また、該エレメントの設置は縦方向、横方向のいずれの方向でも可能である。

- [0027] コアレッサーにおける二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとの反応により得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液の処理量は、使用するコアレッサーのタイプに従って、実験的に定めれば良く、通常は、コアレッサーの差圧と、分離を目的とする液の性状から最適な条件を決定する。差圧については、分離性能が

充分であれば、いくらでも良いが、初期の差圧を高く取りすぎると、使用時のライフタイムが短くなったり、コアレッサーのエLEMENTが破損、または強度を持たせるために必要以上に高価になったりすることがあるため、通常は0.001〜1.0MPa、好ましくは0.001〜0.5MPa、更に好ましくは0.001〜0.3MPaの差圧で使用するのが良い。

- [0028] ポリカーボネートオリゴマーの重縮合反応は、残りの分子量調節剤(末端停止剤)と、所望により用いられる触媒、アルカリ水溶液及び有機溶媒の存在下に、該ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノールを界面重縮合させる。

具体的には、分離されたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と、残りの末端停止剤と、所望により用いられる触媒と、有機溶媒と、アルカリ水溶液と、二価フェノールのアルカリ水溶液とを混合し、通常0〜50℃、好ましくは5〜40℃の範囲の温度において界面重縮合させる。

この際使用するアルカリ水溶液のアルカリ、有機溶媒及び触媒としては、前記ポリカーボネートオリゴマーの製造方法において説明したものと同一ものを挙げることができる。また、この界面重縮合における有機溶媒相と水相の容量比は、前記ポリカーボネートオリゴマーの製造方法の場合と同様である。

- [0029] なお、このポリカーボネートオリゴマーの重縮合反応においては、予備重合(前重合)及び本重合(後重合)に分けて重縮合を行うことができる。すなわち、まず、前記ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と、残りの末端停止剤と、所望により用いられる触媒と、有機溶媒と、アルカリ水溶液とを混合し、比較的低い温度、例えば20℃未満の温度で予備重合(前重合)を行う。次いで、これに二価フェノールのアルカリ水溶液を加え、比較的高い温度、例えば20〜40℃程度の温度で本重合(後重合)を行う。

- [0030] 反応後、不活性有機溶媒で適当に希釈したのち、静置又は遠心分離などの操作によって、水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する。

このように分離された粗製ポリカーボネート有機溶媒溶液は、不純物である残留モノマー、触媒、アルカリ物質などを除去するために、アルカリ性水溶液、酸性水溶液及び純水などにより洗浄処理される。

洗浄処理された精製ポリカーボネート有機溶液を濃縮したのち、粉碎処理し、得られたフレークに真空乾燥などの乾燥処理を施すことにより、製品の高純度ポリカーボネートが得られる。さらに、該ポリカーボネートを押出機等で熔融混練、押出してペレット化することによりペレットの形で得ることができる。

ポリカーボネートは、機械的強度及び成形性などの点から、粘度平均分子量(Mv)が10,000〜100,000の範囲にあるのが好ましい。より好ましいMvは12,000〜40,000であり、特に13,000〜30,000の範囲が好適である。なお、該粘度平均分子量(Mv)は、ウベローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 $[\eta]$ を求め、 $[\eta]=1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$ の式により算出した値である。

### 実施例

[0031] 次に実施例を用いて本発明を詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

なお、以下の実施例においてポリカーボネートオリゴマーおよびオリゴマー含有有機溶媒相およびポリカーボネートの性状は次の方法で測定した。

(1) ポリカーボネートオリゴマーの数平均分子量:

蒸気圧浸透圧計(VPO)法であって、ASTM D4001-93に準拠して測定。

(2) オリゴマー含有有機溶媒相のクロロフォルム濃度:

滴定法(塩素イオン濃度基準で、JIS K8203を参考とし、酸化・還元滴定、硝酸銀滴定を実施)。

(3) オリゴマー含有有機溶媒相の水分量:

蒸発装置付きのカールフイッシャー法による測定で、JIS K-7251に準拠して測定。

(4) 水相の固形分:

蒸発乾固法であり、塩化メチレンを使用し、固形分を溶解抽出し、その後塩化メチレンを蒸発除去して固形分量を測定した。

(5) ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv):

ISO 1628-4(1999)に準拠し、粘度管法によって粘度平均分子量を測定。溶媒

は塩化メチレンとし、 $[\eta](\text{dL/g}) = (1.23 \times 10^{-4}) \times Mv^{0.83}$ の式で計算した。

(6) ポリカーボネート試験片のプレートYI値:

ASTM E313 (JIS K7103) に準拠して測定。

[0032] 比較例1

<ポリカーボネートオリゴマーの製造>

濃度6重量%の水酸化ナトリウム水溶液に、ビスフェノールAを溶解し、濃度13.5重量%のビスフェノールA・水酸化ナトリウム溶液を得た。また、有機溶媒として塩化メチレンを使用し、分子量調節剤として使用するパラターシャリーブチルフェノール(PTBP)を溶解して、濃度25重量%のPTBP溶液を調製した。

得られたビスフェノールA・水酸化ナトリウム溶液を40L/hr、PTBP溶液を0.42L/hr、有機溶媒としての塩化メチレンを18.5L/hrの流量で、15℃に調整した冷却槽に浸漬した内径6mm、長さ30mのコイル型管型反応器に導入し、更にT字管を通じて、ホスゲンを3.8kg/hrの速度で吹き込んだ。

コイル型の管型反応器出口からは、連続的にポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液が得られたため、これを滞留時間1時間の横型静置分離槽に導入し、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を連続的に分離した。

分離後のポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相をサンプリングし、オリゴマーの性状を分析したところ、数平均分子量は780、オリゴマー溶液のクロロフォルム不溶分濃度は0.72[モル/L]であった。また、オリゴマー溶液の水分量を測定したところ、4800重量ppmであった。さらに、分離後の水相を10Lサンプリングして、1Lの塩化メチレンを使用して固形分を抽出し、固形分を測定したところ、650重量ppm相当の固形分が混入していることが確認された。

このオリゴマー製造について48時間の連続運転を実施した後、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液の静置分離槽の界面に蓄積している中間相物質の堆積厚みを測定したところ、12mmであった。

[0033] <ポリカーボネートの製造>

前記により分離されたオリゴマー含有有機溶媒相を20L/hr、ビスフェノールA・水酸化ナトリウム溶液を11.5L/hr、触媒として純水に溶解した濃度3.5重量%のトリ

エチルアミン水溶液を0.04L/hr、濃度25重量%の水酸化ナトリウム水溶液を0.8 L/hr、溶媒として塩化メチレンを13L/hrの流量で管型反応器に下部から導入して反応させた。滞留時間は1時間である。この後オーバーフローして出てきた反応混合物から、水相を分離して得た有機溶媒相を、pHを13.5に調製した水酸化ナトリウム水溶液、pHを1.5に調製した塩酸水溶液、および純水を使用して順次洗浄して、清澄なポリカーボネートの塩化メチレン溶液を得た。

得られたポリカーボネートの塩化メチレン溶液を加熱して塩化メチレンを蒸発除去すると共に、餅状になったポリカーボネートを粉碎して、白色のポリカーボネート粉末を得た。この粉末について、粘度平均分子量(Mv)を測定したところ、26800であった。

さらにこの粉末を50×50mm、厚さ5mmのステンレス製の型枠を使用して、320℃で3分間加熱して、透明な試験片を得た。この試験片を窒素気流下で、180℃に加熱したオーブンで48時間の加熱試験を実施し、試験片のプレートYI値を測定したところ、3.4であった。

#### [0034] 実施例1

比較例1において、ポリカーボネートオリゴマーを製造する際、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液を静置分離する前に、日本ボール(株)製のコアレッサー(コアレッサーカートリッジ:「フェーズセップ」, サイズ:外径100mm×長さ150mm)に通液した後、静置分離槽に導入した。

分離後のオリゴマー含有有機溶媒相について、水分量を測定したところ、1900重量ppmであり、溶剤である塩化メチレンの飽和水分濃度並に低下していることが分かった。外観上も透明感のある溶液であった。

また、分離後の水相の固形分を参考例と同様な方法で測定したところ、53重量ppm相当であり、分離が良好であることが確認された。

さらに、得られたオリゴマー含有有機溶媒相を用いて参考例と同様にポリカーボネートを製造し、同様な条件でプレートのYIを測定したところ、YIが2.8となり、耐熱性が向上し、品質が向上していることが確認された。

#### [0035] 実施例2

実施例1と同様にして、コアレッサーとして、和興産業(株)製コアレッサー(コアレッサーエレメント:グラスファイバー製、エレメントサイズ:外径144mm×長さ705mm)を使用した。同様にポリカーボネートオリゴマー、及びポリカーボネートの性状を確認したところ、

オリゴマー含有有機溶媒相の水分量 : 2000重量ppm

分離後の水相の固形分 : 110重量ppm

ポリカーボネートプレートのYI : 2.6

となり、分離後のオリゴマー含有有機溶媒相の水分量は充分低いものであり、水相の分離が良好で、またポリカーボネートの耐熱性も充分高いものとなった。

#### [0036] 実施例3

比較例1のようにして、ポリカーボネートオリゴマーを製造した。得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液を、図5に示す構造のコアレッサーに通液した。使用したコアレッサーは、容器の内径300mm、長さ400mmである横長の容器になっており、容器の片側のノズル位置には、日本ポール(株)製のコアレッサー(コアレッサーカートリッジ:「フェーズセップ」、サイズ:外径100mm×長さ100mm)が装着されている。また、この容器には界面検出装置が設置されており、上方から抜き出される混合物の分離後の水性層の抜き出し量を調整して界面を一定に保つよう制御弁が設置されている。ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液を基準とした静置分離時間は、約30分である。

分離されたオリゴマー含有有機溶媒相を用いて比較例1と同様にポリカーボネートを製造した。オリゴマー含有有機溶媒相オリゴマー溶液、分離後の水相およびポリカーボネートの性状を確認したところ、

オリゴマー含有有機溶媒相の水分量 : 2100重量ppm

オリゴマー分離水相の固形分 : 50重量ppm

ポリカーボネートプレートのYI : 2.7

となり、分離後のオリゴマー含有有機溶媒相の水分量は充分低いものであり、水相の分離が良好で、またポリカーボネートの耐熱性も良好なものであった。

産業上の利用可能性

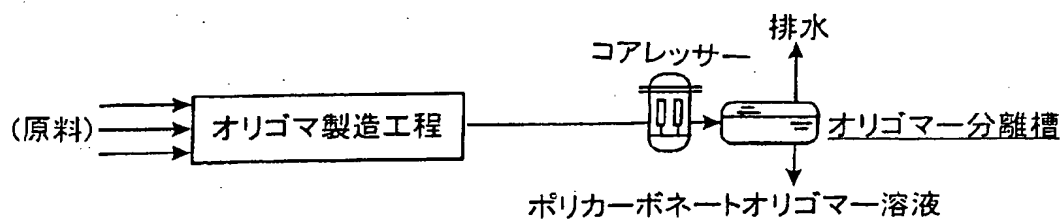
[0037] 本発明によれば、二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液が有機溶媒相と水相とに効率的に分離され、有機溶媒相からポリカーボネートオリゴマー中の不純物を含む水分が削減されて品質の優れたポリカーボネートを製造することができる。また、分離後の水相は、排水として残留有機物が少なくなり、有機溶媒含有量が低減されるので、排水の処理コストおよびエネルギーを低減することができる。



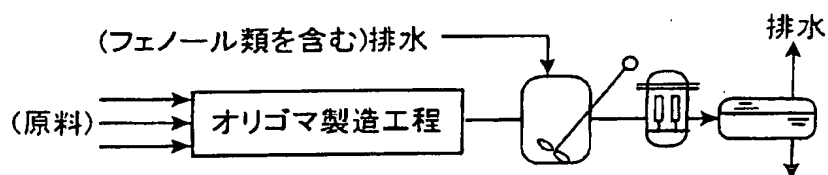
## 請求の範囲

- [1] 二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液をコアレッサーに導入してポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と水相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。
- [2] コアレッサーで分離されたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を静置分離槽に導入し、この静置分離槽でさらに分離されたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供する請求項1に記載のポリカーボネートの製造方法。

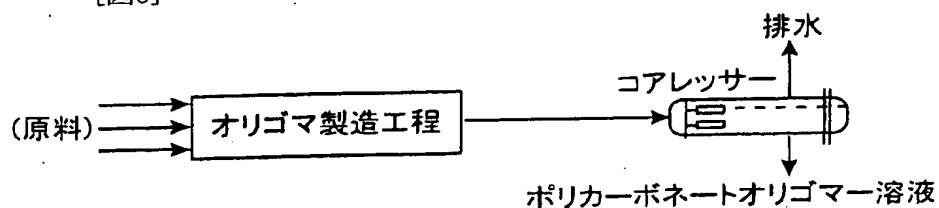
[図1]



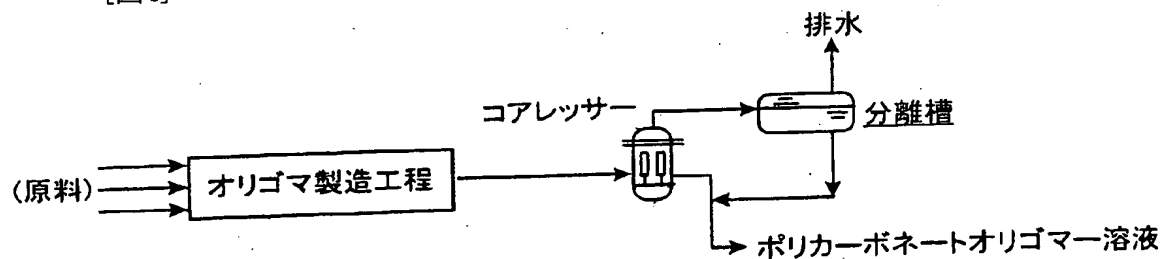
[図2]



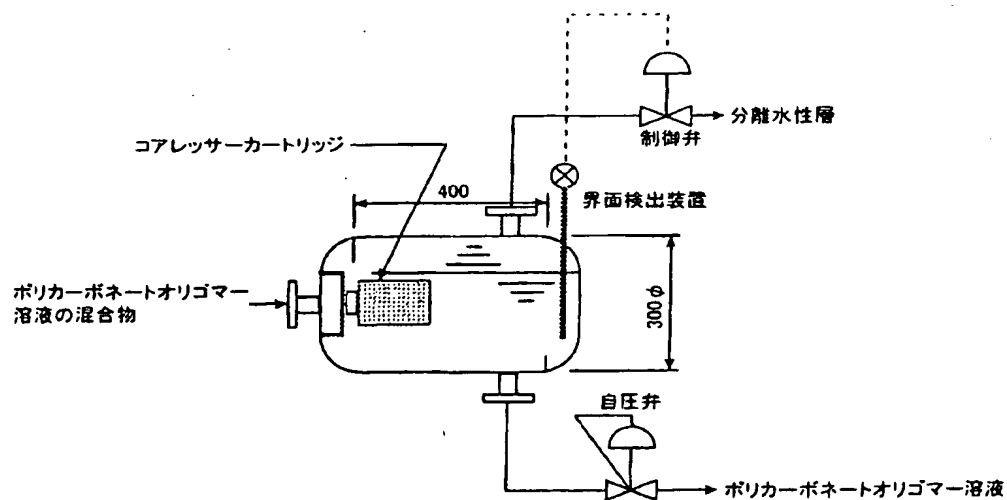
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int. Cl.<sup>7</sup> C08G64/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. Cl.<sup>7</sup> C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6458920 B1 (BAYER AG.), 01 October, 2002 (01.10.02), Claim 1 & JP 2002-528580 A Claim 1 & EP 1129123 A1 & WO 00/24806 A1	1, 2
A	JP 8-245780 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claim 1; Par. No. [0038] (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 March, 2005 (08.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08G 64/24		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08G 64/00- 64/42		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2005年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6458920 B1 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 200 2. 10. 01、請求項1 & JP 2002-528580 A、【請求項1】 & EP 1129123 A1 & WO 00/24806 A1	1、2
A	JP 8-245780 A (出光石油化学株式会社) 1996. 09. 24、【請求項1】及び段落【0038】 (ファミリーな し)	1、2
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08. 03. 2005	国際調査報告の発送日 22. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡	4 J 9268
電話番号 03-3581-1101 内線 3456		

# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference <b>FI-1805</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See item 4 below
International application No. <b>PCT/JP2005/002773</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) <b>22 February 2005 (22.02.2005)</b>	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) <b>26 February 2004 (26.02.2004)</b>
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) <b>See relevant information in Form PCT/ISA/237</b>		
Applicant <b>IDEMITSU KOSAN CO., LTD.</b>		

1.	This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).																								
2.	This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.  In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.																								
3.	<p>This report contains indications relating to the following items:</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 10%; text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td style="width: 30%;">Box No. I</td> <td style="width: 60%;">Basis of the report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. II</td> <td>Priority</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. III</td> <td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. IV</td> <td>Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Box No. V</td> <td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VI</td> <td>Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VII</td> <td>Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VIII</td> <td>Certain observations on the international application</td> </tr> </table>	<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. I	Basis of the report	<input type="checkbox"/>	Box No. II	Priority	<input type="checkbox"/>	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	<input type="checkbox"/>	Box No. IV	Lack of unity of invention	<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	<input type="checkbox"/>	Box No. VI	Certain documents cited	<input type="checkbox"/>	Box No. VII	Certain defects in the international application	<input type="checkbox"/>	Box No. VIII	Certain observations on the international application
<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. I	Basis of the report																							
<input type="checkbox"/>	Box No. II	Priority																							
<input type="checkbox"/>	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability																							
<input type="checkbox"/>	Box No. IV	Lack of unity of invention																							
<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																							
<input type="checkbox"/>	Box No. VI	Certain documents cited																							
<input type="checkbox"/>	Box No. VII	Certain defects in the international application																							
<input type="checkbox"/>	Box No. VIII	Certain observations on the international application																							
4.	The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis.2).																								

<p style="text-align: center;">The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. +41 22 338 82 70</p> <p>Form PCT/IB/373 (January 2004)</p>	<p>Date of issuance of this report <b>19 September 2006 (19.09.2006)</b></p> <p>Authorized officer  <b>Masashi Honda</b></p> <p>e-mail: pt08@wipo.int</p>
--	---

# PATENT COOPERATION TREATY

TRANSLATION

From the  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To:

Date of mailing  
(day/month/year)

Applicant's or agent's file reference

**FI-1805**

**FOR FURTHER ACTION**

See paragraph 2 below

International application No.

**PCT/JP2005/002773**

International filing date (day/month/year)

**22.02.2005**

Priority date (day/month/year)

**26.02.2004**

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

Applicant

**IDEMITSU KOSAN CO., LTD.**

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/JP

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2005/002773

Box No. I

Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.  
☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language  
\_\_\_\_\_, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
  - a. type of material  
☐ a sequence listing  
☐ table(s) related to the sequence listing
  - b. format of material  
☐ in written format  
☐ in computer readable form
  - c. time of filing/furnishing  
☐ contained in the international application as filed.  
☐ filed together with the international application in computer readable form.  
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.  
**PCT/JP2005/002773**

<b>Box No. V</b>	<b>Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</b>		
<b>1. Statement</b>			
Novelty (N)	Claims	1, 2	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 2	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 2	YES
	Claims		NO
<b>2. Citations and explanations:</b>			
<p>Document 1: US 6458920 B1 (Bayer Aktiengesellschaft), 01 October 2002</p> <p>Document 2: JP 8-245780 A (Idemitsu Sekiyu Kagaku K.K.), 24 September 1996</p> <p><b>Claims 1 and 2</b></p> <p>The inventions described in claims 1 and 2 appear to involve an inventive step based on documents 1 and 2 cited in the ISR.</p> <p>Documents 1 and 2 have no description that an emulsion of a polycarbonate oligomer-containing organic solvent obtained in the polycarbonate oligomer production step is introduced into a coalescer to separate it into a polycarbonate oligomer-containing organic solvent phase and an aqueous phase and the polycarbonate oligomer-containing organic solvent phase is subjected to condensation polymerization. Whereas, due to the above, the invention of the present application is capable of producing a polycarbonate in which an emulsion of a polycarbonate oligomer-containing solvent is effectively separated into an organic solvent phase and an aqueous phase, the impurity-containing water present in the polycarbonate oligomer is diminished from the organic solvent phase, and a polycarbonate of excellent quality is obtained. Also, the separated aqueous phase demonstrates such a favorable affect that, because a remaining organic substance is reduced as a discharge water and the content of the organic solvent is reduced, a discharge process cost and energy can be reduced.</p>			



# PATENT COOPERATION TREATY

From the  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

**TRANSLATION**  
**PCT**

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To:

Date of mailing  
(day/month/year)

Applicant's or agent's file reference

**FI-1805**

**FOR FURTHER ACTION**

See paragraph 2 below

International application No.

**PCT/JP2005/002773**

International filing date (day/month/year)

**22.02.2005**

Priority date (day/month/year)

**26.02.2004**

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

Applicant

**IDEMITSU KOSAN CO., LTD.**

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/JP

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2005/002773

Box No. 1

Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.  
☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language  
\_\_\_\_\_, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
  - a. type of material  
☐ a sequence listing  
☐ table(s) related to the sequence listing
  - b. format of material  
☐ in written format  
☐ in computer readable form
  - c. time of filing/furnishing  
☐ contained in the international application as filed.  
☐ filed together with the international application in computer readable form.  
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/JP2005/002773

Box No. V	Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement		
<b>1. Statement</b>			
Novelty (N)	Claims	1, 2	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 2	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 2	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations:**

Document 1: US 6458920 B1 (Bayer Aktiengesellschaft), 01 October 2002  
 Document 2: JP 8-245780 A (Idemitsu Sekiyu Kagaku K.K.), 24 September 1996

**Claims 1 and 2**

The inventions described in claims 1 and 2 appear to involve an inventive step based on documents 1 and 2 cited in the ISR.

Documents 1 and 2 have no description that an emulsion of a polycarbonate oligomer-containing organic solvent obtained in the polycarbonate oligomer production step is introduced into a coalescer to separate it into a polycarbonate oligomer-containing organic solvent phase and an aqueous phase and the polycarbonate oligomer-containing organic solvent phase is subjected to condensation polymerization. Whereas, due to the above, the invention of the present application is capable of producing a polycarbonate in which an emulsion of a polycarbonate oligomer-containing solvent is effectively separated into an organic solvent phase and an aqueous phase, the impurity-containing water present in the polycarbonate oligomer is diminished from the organic solvent phase, and a polycarbonate of excellent quality is obtained. Also, the separated aqueous phase demonstrates such a favorable affect that, because a remaining organic substance is reduced as a discharge water and the content of the organic solvent is reduced, a discharge process cost and energy can be reduced.

# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference FI-1805	<b>FOR FURTHER ACTION</b>		See item 4 below
International application No. PCT/JP2005/002773	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 22 February 2005 (22.02.2005)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 26 February 2004 (26.02.2004)	
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237			
Applicant IDEMITSU KOSAN CO., LTD.			

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.  
  
In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

- |   |   |
|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> Box No. I | Basis of the report   |
| <input type="checkbox"/> Box No. II           | Priority  |
| <input type="checkbox"/> Box No. III          | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability  |
| <input type="checkbox"/> Box No. IV           | Lack of unity of invention  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| <input type="checkbox"/> Box No. VI           | Certain documents cited   |
| <input type="checkbox"/> Box No. VII          | Certain defects in the international application  |
| <input type="checkbox"/> Box No. VIII         | Certain observations on the international application   |

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis.2).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. +41 22 338 82 70	Date of issuance of this report 30 August 2006 (30.08.2006)
	Authorized officer  Masashi Honda  e-mail: pt08@wipo.int

特許協力条約

発信人 日本国特許庁 (国際調査機関)

出願人代理人

大谷 保

様

あて名

〒 105-0001

東京都港区虎ノ門三丁目2番2号

ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所

REC'D 24 MAR 2005

WIPO

PCT

国際調査機関の見解書

(法施行規則第40条の2)

[PCT規則43の2.1]

発送日

(日.月.年)

22.3.2005

出願人又は代理人

の書類記号

FI-1805

今後の手続きについては、下記2を参照すること。

国際出願番号

PCT/JP2005/002773

国際出願日

(日.月.年)

22.02.2005

優先日

(日.月.年)

26.02.2004

国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08G 64/24

出願人 (氏名又は名称)

出光興産株式会社

1. この見解書は次の内容を含む。



第I欄 見解の基礎



第II欄 優先権



第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解の不作成



第IV欄 発明の単一性の欠如



第V欄 PCT規則43の2.1(a)(i)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明



第VI欄 ある種の引用文献



第VII欄 国際出願の不備



第VIII欄 国際出願に対する意見

2. 今後の手続き

国際予備審査の請求がされた場合は、出願人がこの国際調査機関とは異なる国際予備審査機関を選択し、かつ、その国際予備審査機関がPCT規則66.1の2(b)の規定に基づいて国際調査機関の見解書を国際予備審査機関の見解書とみなさない旨を国際事務局に通知していた場合を除いて、この見解書は国際予備審査機関の最初の見解書とみなされる。

この見解書が上記のように国際予備審査機関の見解書とみなされる場合、様式PCT/ISA/220を送付した日から3月又は優先日から22月のうちいずれか遅く満了する期限が経過するまでに、出願人は国際予備審査機関に、適当な場合は補正書とともに、答弁書を提出することができる。

さらなる選択肢は、様式PCT/ISA/220を参照すること。

3. さらなる詳細は、様式PCT/ISA/220の備考を参照すること。

見解書を作成した日

08.03.2005

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

様式PCT/ISA/237 (表紙) (2004年1月)

## 第 I 欄 見解の基礎

1. この見解書は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎として作成された。

- ☐ この見解書は、\_\_\_\_\_ 語による翻訳文を基礎として作成した。  
それは国際調査のために提出された PCT 規則 12.3 及び 23.1(b) にいう翻訳文の言語である。

2. この国際出願で開示されかつ請求の範囲に係る発明に不可欠なヌクレオチド又はアミノ酸配列に関して、  
以下に基づき見解書を作成した。

a. タイプ ☐ 配列表

☐ 配列表に関連するテーブル

b. フォーマット ☐ 書面

☐ コンピュータ読み取り可能な形式

c. 提出時期 ☐ 出願時の国際出願に含まれる

☐ この国際出願と共にコンピュータ読み取り可能な形式により提出された

☐ 出願後に、調査のために、この国際調査機関に提出された

3. ☐ さらに、配列表又は配列表に関連するテーブルを提出した場合に、出願後に提出した配列若しくは追加して提出した配列が出願時に提出した配列と同一である旨、又は、出願時の開示を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

4. 補足意見：

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についてのPCT規則43の2.1(a)(i)に定める見解、  
それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1、2	有
	請求の範囲	無
進歩性 (IS)	請求の範囲 1、2	有
	請求の範囲	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 1、2	有
	請求の範囲	無

## 2. 文献及び説明

文献1: US 6458920 B1 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 2002. 10. 01  
文献2: JP 8-245780 A (出光石油化学株式会社) 1996. 09. 24

## 請求の範囲1及び2

請求の範囲1及び2に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1及び2に対して進歩性を有する。

文献1及び2には、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液をコアレッサーに導入してポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と水相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供することが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、ポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液が有機溶媒相と水相とに効率的に分離され、有機溶媒相からポリカーボネートオリゴマー中の不純物を含む水分が削減されて品質の優れたポリカーボネートを製造することができ、分離後の水相は、排水として残留有機物が少なくなり、有機溶媒含有量が低減されるので、排水の処理コストおよびエネルギーを低減することができるという有利な効果を発揮する。

特許協力条約

発信人 日本国特許庁（国際調査機関）

出願人代理人

大谷 保

様

あて名

〒 105-0001

東京都港区虎ノ門三丁目2番2号

ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所

REC'D 24 MAR 2005

WIPO

PCT

国際調査機関の見解書  
(法施行規則第40条の2)  
[PCT規則43の2.1]

発送日

(日.月.年)

22.3.2005

出願人又は代理人

の書類記号

FI-1805

今後の手続きについては、下記2を参照すること。

国際出願番号

PCT/JP2005/002773

国際出願日

(日.月.年)

22.02.2005

優先日

(日.月.年)

26.02.2004

国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08G 64/24

出願人 (氏名又は名称)

出光興産株式会社

1. この見解書は次の内容を含む。



第I欄 見解の基礎



第II欄 優先権



第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解の不作成



第IV欄 発明の単一性の欠如



第V欄 PCT規則43の2.1(a)(i)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明



第VI欄 ある種の引用文献



第VII欄 国際出願の不備



第VIII欄 国際出願に対する意見

2. 今後の手続き

国際予備審査の請求がされた場合は、出願人がこの国際調査機関とは異なる国際予備審査機関を選択し、かつ、その国際予備審査機関がPCT規則66.1の2(b)の規定に基づいて国際調査機関の見解書を国際予備審査機関の見解書とみなさない旨を国際事務局に通知していた場合を除いて、この見解書は国際予備審査機関の最初の見解書とみなされる。

この見解書が上記のように国際予備審査機関の見解書とみなされる場合、様式PCT/ISA/220を送付した日から3月又は優先日から22月のうちいずれか遅く満了する期限が経過するまでに、出願人は国際予備審査機関に、適当な場合は補正書とともに、答弁書を提出することができる。

さらなる選択肢は、様式PCT/ISA/220を参照すること。

3. さらなる詳細は、様式PCT/ISA/220の備考を参照すること。

見解書を作成した日

08.03.2005

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

様式PCT/ISA/237 (表紙) (2004年1月)



## 第 I 欄 見解の基礎

1. この見解書は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎として作成された。

- ☐ この見解書は、\_\_\_\_\_ 語による翻訳文を基礎として作成した。  
それは国際調査のために提出された PCT 規則 12.3 及び 23.1(b) にいう翻訳文の言語である。

2. この国際出願で開示されかつ請求の範囲に係る発明に不可欠なヌクレオチド又はアミノ酸配列に関して、以下に基づき見解書を作成した。

- a. タイプ ☐ 配列表  
☐ 配列表に関連するテーブル
- b. フォーマット ☐ 書面  
☐ コンピュータ読み取り可能な形式
- c. 提出時期 ☐ 出願時の国際出願に含まれる  
☐ この国際出願と共にコンピュータ読み取り可能な形式により提出された  
☐ 出願後に、調査のために、この国際調査機関に提出された

3. ☐ さらに、配列表又は配列表に関連するテーブルを提出した場合に、出願後に提出した配列若しくは追加して提出した配列が出願時に提出した配列と同一である旨、又は、出願時の開示を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

4. 補足意見：

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についてのPCT規則43の2.1(a)(i)に定める見解、  
それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1、2

請求の範囲

有  
無

進歩性 (IS)

請求の範囲 1、2

請求の範囲

有  
無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 1、2

請求の範囲

有  
無

## 2. 文献及び説明

文献1: US 6458920 B1 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 2002. 1  
0. 01文献2: JP 8-245780 A (出光石油化学株式会社) 1996. 09.  
24

## 請求の範囲1及び2

請求の範囲1及び2に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1及び2に対して進歩性を有する。

文献1及び2には、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液をコアレッサーに導入してポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と水相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供することが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、ポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液が有機溶媒相と水相とに効率的に分離され、有機溶媒相からポリカーボネートオリゴマー中の不純物を含む水分が削減されて品質の優れたポリカーボネートを製造することができ、分離後の水相は、排水として残留有機物が少なくなり、有機溶媒含有量が低減されるので、排水の処理コストおよびエネルギーを低減することができるという有利な効果を発揮する。